

Method of blending polyolefins and polydiorganosiloxane gums and blends thereof

Publication number: JP50045033 (*corresponding to JPS2-36898B*)

Publication date: 1975-04-22

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C08L23/02; C08L83/04; C08L23/00; C08L83/00; (IPC1-7): C08L23/02; C08L3/00; C08L83/04

- european: C08L23/02; C08L83/04

Application number: JP19740088642 19740801

Priority number(s): US19730385360 19730803

Also published as:

- US3865897 (A1)
- GB1465132 (A)
- FR2245730 (A1)
- DE2430949 (A1)
- BE818455 (A)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP50045033

Abstract of corresponding document: **US3865897**

Mechanically mixing 7 to 75 weight percent of a polydiorganosiloxane gum having 1.5 to 17 mol percent vinyl or allyl bearing siloxane units with 25 to 93 weight percent of a low density polyethylene, a high density polyethylene, polymethylpentene, polypropylene or a copolymer of tetrafluoroethylene and ethylene at a shear rate greater than 10 sec sec^{-1} for a period of time suitable to obtain a viscosity within 60 percent of the maximum viscosity obtainable at mixing conditions where the temperature is from 175 DEG to 300 DEG C. for low density polyethylene, from 200 DEG to 320 DEG C. for high density polyethylene, from 225 DEG to 300 DEG C. for polymethylpentene, from 215 DEG to 300 DEG C. for polypropylene and from 275 DEG to 350 DEG C. for the copolymer of tetrafluoroethylene and ethylene produces a blend of lower modulus suitable for electrical insulation.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特許公報

昭52-36898

⑪Int.Cl²C 08 L 83/04
C 08 L 23/02

識別記号 ⑫日本分類

25(1) D 81
25(1) C 111.8

⑬内整理番号

6779-45
6358-48

⑭公告 昭和52年(1977) 9月19日

発明の数 2

(全 12 頁)

1

2

⑮ポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンゴムとのブレンド方法

⑯特 願 昭49-88642

⑯出 願 昭49(1974)8月1日
公 開 昭50-45033⑯昭50(1975)4月22日
優先権主張 ⑯1973年8月3日⑯アメリカ
国⑯385360⑯發 明 者 ジエームズ・ロバート・ファレン
ダーアメリカ合衆国ミシガン州サンフ
オード・レークビュー・ドライブ
2480同 ジョン・カールトン・サーム
アメリカ合衆国ミシガン州ミッド
ランド・クランブルツク 2320同 サラ・エレン・リンゼイ
アメリカ合衆国ミッドランド・フ
アーンスワース 4900⑯出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレーシ
ョンアメリカ合衆国ミシガン州ミッド
ランド

⑯代 理 人 弁理士 浅村皓 外3名

⑰特許請求の範囲

1 ポリジオルガノシロキサンゴム 7乃至7.5重量%及び低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリメチルベンテン、ポリブロピレン及びテトラフルオロエチレン繰り返し単位とエチレン繰り返し単位より成る共重合体から成る群から選ばれるポリオレフィン 2.5乃至9.3重量% (但しポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンゴムの合計重量は100重量%である。) から本質的に成り、このポリジオルガノシロキサンゴム及びポリオレフィンの少なくとも幾分かが互いに結合し

グラフト共重合体を形成しており、還流キシレン中に不溶である少なくとも50重量%の材料の合計ブレンドが存在しており、上記ブレンドの成分となる前の上記ポリジオルガノシロキサンゴムは

5 トルエンに可溶であり、0.020インチより大きいウイリアムス可塑性を有し、約2の有機基/硅素原子の比(但し、その有機基はメチル、フェニル、ビニル及びアリルから選ばれ、ビニル又はアリル基を有しそして50%より多くない有機基が

10 フェニルであるシロキサン単位1.5乃至1.7モル%を有する。)を有することを特徴とする加工可能なブレンド物。

2 ポリジオルガノシロキサンゴムと、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリメチルベンテン、ポリブロピレン及びテトラフルオロエチレン繰り返し単位とエチレン繰り返し単位より成る共重合体から成る群から選ばれるポリオレフィンとを、混合条件で得られる最大粘度の60%内の粘度を得るのに適した時間、10秒⁻¹より大きい剪断レート(shear rate)で、そして低密度ポリエチレンについては170°乃至300°C、高密度ポリエチレンについては200°乃至320°C、ポリメチルベンテンについては225°乃至300°C、ポリブロピレンについては215°乃至300°Cそしてテトラフルオロエチレン繰り返し単位とエチレン繰り返し単位の共重合体につい

25 ては275°乃至350°Cの各ポリオレフィンについての温度範囲で、機械的に混合し、そしてその後安定に加工し得る均一なブレンドを回収することから成り、上記ポリジオルガノシロキサンゴムは、7乃至7.5重量%の量で存在しそして上記ポリオレフィンは2.5乃至9.3重量%の量で存在し(但しポリジオルガノシロキサンゴムとの合計重量は100重量%である。)、上記ポリジオルガノシロキサンゴムは0.020インチより大きいウイリアムス可塑性を有するトルエン可溶性ゴムであり、約2の有機基/硅素原子の比(但しこ

有機基は、メチル、フェニル、ビニル及びアリルから選ばれ、ビニル又はアリル基を有しそして50%より多くない有機基がフェニルであるシロキサン単位1.5乃至1.7モル%を有する。)を有することを特徴とするポリオレフインとポリジオルガノシロキサンガムとのブレンドの製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフイン類とポリジオルガノシロキサンガムとをブレンドする方法及びそのブレンド物に関する。

異なる重合体類は、それらのいくつかは非常に類似していても、非相溶性であることが判つており、そして異なる重合体をブレンドするための多くの方法及び技術が、有用な生成物を得ることができるために、試みられてきている。ブロック及びグラフト両共重合体が、新しいそして有用な性質を得るために用いられてきている。異なる重合体のブレンドも同様に、多種の重合体を一緒に有用な状態に保つ技術を適用することによつて用いられてきている。ポリオレフイン類及びシリコーン類は、これらの材料を組合せる多くの方法が知られているために、この点で軽視されてはいない。

Lawson の米国特許第2,655,489号は、溶媒中のポリエチレンとシリコーン油が98.9°Cで加熱されエナメル及びラッカーの光沢を改良するのに有用であるもろいゲルを生成することを教えている。Safford の米国特許第2,888,419号及びPrecopio 等の米国特許第2,888,424号は、高粘性塊状物又はガム状弹性固体であるポリエチレン、充填剤及び有機ポリシロキサンが135°Cまでの温度で緊密に混合され、より過敏でないそして改良された老化特性をもつ押出性のよい組成物を与えることを教えている。これらは、充填剤がこれら2つの重合体についてのブレンド助剤として作用し、これは結果として他のものは得ることは困難である均一な生成物を与えることを教えている。Vostovich 等の米国特許第2,930,083号は、ゲル化又は架橋ポリエチレンの改良された加工性が、高粘性塊状物乃至ガム状弹性固体であるゲル化ポリエチレン及び有機ポリシロキサン類をミル又はバンパリーミキサーで104.4°Cで4分間混合することによつて得られることを教えている。

Gober の米国特許第2,992,201号は、アルキル基を有する液状重合体状シリコーン油とポリエチレンを150°Cで15乃至20分間混練することによつてポリエチレンに非粘着及び非プロトキシング特性を与えることができることを教えている。このポリエチレン混合物は、次に154°乃至187.8°Cの温度で押出される。Hurd 等の米国特許第3,021,292号は、炭化水素ゴム及びビニル-含有オルガノポリシロキサンガムの均一混合物が混練によつてつくられることを教えている。得られる混合物は、次に110乃至160°Cで加熱することによつてゴム生成物にキュアすることができる。Safford の米国特許第3,227,777号は、エチレン-プロピレン共重合体をアルケニルポリシロキサン及びビス(アルカルキル)バーオキシドと共に加硫することを教えている。Safford は、エチレンとプロピレンの共重合体をアルケニルポリシロキサン及びバーオキシドと共に混練し、そしてその後得られる混合物を100°C乃至175°Cで加硫する。良好な耐熱性、電気特性は、エチレン-プロピレン共重合体のキュアされた状態に依る。

上記の従来技術から、多種のシリコーン類がある特定の結果を達成するのに用いられてきているために、シリコーン類とポリオレフイン類を組合せるすべての問題が解決されていると思われるかもしれない。しかし、従来技術に於いて言及されている利点及び有用な性質にも拘わらず、シリコーンガムが混合特性に悪影響を有することを教える英國特許第1,294,986号(1972年11月1日公告)に示される如く、シリコーンガムとポリオレフイン類を組合せる問題は尚存在する。この背景で、本発明は、あるポリオレフインについての混合の困難を克服し更にそれによつて得られる生成物についてある有用な性質を得る方法を発見した。

本発明の一つの目的は、あるポリオレフイン類をポリジオルガノシロキサンガムとブレンドする方法を提供することである。この目的及び他の目的は本発明の詳細に記述から明らかになるであろう。

本発明は、あるポリオレフイン類とポリジオルガノシロキサンガムを、剪断下に各ポリオレフインについて特定の温度で、混合条件で得られる最

大粘度の60%内の粘度を得るのに適した時間混合することに関する。本発明は、同様に絶縁用に有用な電気特性、ポリオレフインより低いモジュラス、低温で大きな柔軟性、改良された耐傷性及び剥離性を有する、この方法から得られる組成物に関する。

本発明は、ポリジオルガノシロキサンガムと、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリメチルベンテン、ポリプロピレン、及びテトラフルオロエチレン繰り返し単位とエチレン繰り返し単位から成る共重合体より成る群から選ばれるポリオレフインとを、混合条件で得られる最大粘度の60%内の粘度を得るのに適した時間、10秒¹より大きい剪断レート(shear rate)で、そして低密度ポリエチレンについては175°乃至300°C、高密度ポリエチレンについては200°乃至320°C、ポリメチルベンテンについては225°乃至300°C、ポリプロピレンについては215°乃至300°Cそしてテトラフルオロエチレン繰り返し単位とエチレン繰り返し単位の共重合体については275°乃至350°Cの各ポリオレフインについての温度範囲で、機械的に混合し、そしてその後安定に加工し得る均一なブレンドを回復することから成り、上記ポリジオルガノシロキサンガムは7乃至75重量%の量で存在しそして上記ポリオレフインは25乃至93重量%の量で存在し(但しポリジオルガノシロキサンガムとの合計重量は100重量%である。)、上記ポリジオルガノシロキサンガムは、0.020インチより大きいウイリアムス可塑性を有するトルエン可溶なガムであり、約2の有機基/硅素原子の比(但しこの有機基は、メチル、フェニル、ビニル及びアリルから選ばれ、ビニル又はアリル基を有しそして50%より多くない有機基がフェニルであるシロキサン単位1.5乃至17モル%を有する。)を有するものである、ポリオレフインとポリジオルガノシロキサンガムをブレンドする方法に関する。

本発明に於ける使用に適したこのポリオレフイン類は、大気条件下で固体でありそして熱可塑性で例えば成型製品、押出製品、フィルム、チューブ、シート、引抜き製品及び類似のものの如き材料を製造するのに有用なものである。この特定のポリオレフイン類には、0.91乃至0.94の密度

を有するものとして本発明の目的のために規定される低密度ポリエチレン、0.95乃至0.97の密度を有するものとして本発明の目的のために規定される高密度ポリエチレン、ポリメチルベンテン、ポリプロピレン及びテトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体が含まれる。これらのポリオレフイン類は、工業的によく知られた材料でありそして周知の方法によつて調製することができる。これらのポリオレフイン類は、それらの一般名で市販されている製品に用いられる通常の添加剤を含むことができる。更に、これらの一般名は、この一般名で市販されているが、しかし同様に少量の他の共重合されたビニル系単量体を含有する如きポリオレフイン類を含む。例えば、低密度ポリエチレンは、10重量%迄の酢酸ビニルが普通低密度ポリエチレンの一般名で市販されている低密度ポリエチレン中に共重合される如く、少量の共重合された酢酸ビニルを含むことができる。かくして、本発明に適したポリオレフイン類は、この一般名が用いられそして添加剤及び少量の他の共重合されたビニル系単量体を含むものである。

本発明に適したポリジオルガノシロキサンガムは、0.020インチより大きいウイリアムス可塑性を有するトルエン可溶のガムの如きものである。これらのガムは、本質的にジオルガノシロキサン単位から成りそしてかくして約2の有機基/硅素原子の比を有する。例えば、末端プロックに用いられるトリオルガノシロキサン単位、少量のモノオルガノシロキサン、及びしばしばポリジオルガノシロキサンガム中にみられるがしかしこのガムが不溶性にならないように少量で存在するSiO₂単位の如き他のシロキサン単位が少量で存在してもよい。このガムの有機基は、例えばジメチルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位、メチルビニルシロキサン単位、メチルアリルシロキサン単位及びフェニルビニルシロキサン単位の如きジオルガノシロキサン単位として存在するメチル、フェニル、ビニル及びアリルから選ばれる。存在する他のシロキサン単位のいずれもがジオルガノシロキサン単位と同じ有機単位を含有する。このポリジオルガノシロキサン分子は、好ましくはトリオルガノシロキサン単位又はヒドロキシル基で末端プロックされているが、しかしこれらの高分子量分子上の

末端基の数は全ゴム組成物の些細な量を表わすために、他の末端プロック基がその影響があまりなく本発明の精神を逸脱することなく存在することができる。

本発明のためのこのポリジオルガノシロキサンガムは、ビニル又はアリル、好ましくビニルを含有する1.5乃至17モル%ジオルガノシロキサン単位を有する。上記限界外のビニル及びアリル含量を含むポリジオルガノシロキサンガムは、劣つた生成物を与え、例えはそれらは加工後でも劣つたブレンドでありそして分離する傾向がある。有機基の全数の50%より多くないものがフェニルであるべきである。

本発明の方法に於いては、ポリオレフィンは2.5乃至9.3重量%の量でそしてポリジオルガノシロキサンガムは7乃至7.5重量%の量で存在することができる。ポリジオルガノシロキサンガムとポリオレフィンの合計重量は、100重量%に等しい。好ましくは、低密度ポリエチレンと混合されたポリジオルガノシロキサンの量は、10乃至20重量%であり、高密度ポリエチレンでは7乃至5.0重量%、ポリメチルベンテンでは1.0乃至2.5重量%、ポリプロピレンでは1.0乃至6.0重量%そしてテトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体では1.0乃至2.0重量%である。

上記規定のポリオレフィン類とポリジオルガノシロキサンガムの安定なブレンドは、ある特定の条件下にそれらを機械的に混合することによつてつくることができる。「安定なブレンド」は、そのブレンドが均一であり、大気条件で各々の層に分離しないか又は一方の材料が他方から浸み出さないこと、そしてそのブレンドが浸出又は分離なしに適度の温度範囲に亘つて用いられることを意味する。

これらの安定なブレンドをつくることができる条件は、機械的混合が1.0秒⁻¹より大きい剪断レートを有する如くである。この剪断レートは、ポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンガムの混合中に起る剪断作用があることを除いて、臨界的ではない。混合が行なわれる温度は臨界的であり、そして安定なブレンドを製造するのに適した温度範囲は各ポリオレフィンについて異なる。低密度ポリエチレンは、機械的剪断下ポリジオルガノシロキサンガムと175°乃至300°C、好ま

しくは180°乃至220°Cの範囲の温度で混合される。高密度ポリエチレンは、剪断下にポリジオルガノシロキサンガムと200°乃至320°C、好ましくは210°乃至240°Cの範囲の温度で機械的に混合される。他のポリオレフィン類についての特定の温度範囲は、ポリメチルベンテンについて225°乃至300°C、好ましくは225°乃至260°C、ポリプロピレンについて215°乃至300°C、好ましくは225°乃至250°C及びテトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体について275°乃至350°C、好ましくは290°乃至325°Cである。この規定されたポリオレフィン類とポリジオルガノシロキサンガムをこの臨界範囲より低い温度で機械的に混合することは、安定なブレンドを与えずそしてグラフトも起らない。この臨界範囲を越える温度で機械的に混合することは、着色及び物性の急激な悪化によつて観察されるポリオレフィンの著しい劣化を生じさせる。この好ましい温度範囲内でブレンドの最良の性質が得られる。

ポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンガムの機械的混合は、剪断下にそして特定組合せについての適した温度で、混合条件で得られる最大粘度の60%以内の粘度に達するのに必要な時間25 続けられる。各々の場合、混合中の粘度は、初期粘度を越えて増加しそして最大粘度を通過する。この最大粘度は混合を停止する好ましい点であるが、しかしこの最大の60%以内である粘度で混合が停止されるブレンドが適した、安定でそして有用なブレンドである。最大粘度又はこの最大の60%以内を達成するのに必要な時間は、各型の混合設備、各大きさの混合機、各混合機の機構、特定範囲内の温度及び各オレフィンによつて変る。多くの組合せ及び混合設備について、最大粘度の

35 60%以内の粘度に達する時間はしばしば1.5乃至6.0分である。しかし、作業者はその特定設備及びポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンガムの組合せで少なくとも一つの実験を行ないそして加工中の粘度変化を観測し最大粘度の60%40 以内になる最適時間をみつけるべきである。適した粘度測定及び測定方法のいずれもが用いることができる。ある粘度測定技術が一つの混合機について他のものより適しているために、特定設備のデザインについて最良の粘度測定技術が用いられ

るべきである。唯一の要請は、粘度が混合条件で、即ち剪断下及び温度で測定されることである。

本発明に適した混合機の特定の型は、それらが剪断作用を与える限り臨界的ではない。

混合設備中の雰囲気中に幾分酸素が存在すると、5 5 重量%より多いポリジオルガノシロキサンガムを含有する如きブレンドで最良の結果が得られることが判つた。例えば、この混合設備中の雰囲気は、窒素又はある他の不活性気体であることができるが、しかしガムが 5.5 重量%を越えるときは幾分かの酸素の存在が望ましい。この酸素は、空気又は他の酸素掘からものであることができる。この雰囲気は、ポリオレフイン対ポリジオルガノシロキサンガムのいずれの比についても全部空気又はその同等であることができる。

テトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体が本発明のポリオレフインとして用いられるときは、安定剤量の酸化マグネシウム又は同様の通常の酸受容体が用いられるべきである。この酸化マグネシウムは、HF の非常な腐蝕性の故に放出されるHF のいずれをも中和するためにテトラフルオロエチレン含有重合体の高温での加工特に通常用いられる。

この方法のブレンドは、通常の製造技術によつて容易に加工し得る安定な、均一ブレンドである。²⁵これらのブレンドは、相当するポリオレフインより低いモジュラスと共に良好な電気的性質を有する。かくして、これらは電力ケーブル用に適した絶縁物である。更に、これらは低温で大きな柔軟性を保持しそして製品（例えばケーブル）が土と接触される用途に適している。このブレンドは、ポリオレフインと比較して改良された耐傷性及び剥離性を有する。これらのブレンドは、ガス透過性が要求されそして医療用の如くガス透過性が要求される用途に用いることができる。ガス透過性は、組成変化によつて変えることができる。本発明のブレンドが燃えるとき溶融材料のしたたり（ドリップ）が起らず、一方例えばポリエチレンが燃えると、溶融材料が燃焼材料からドリップする。

ブレンドは普通透明であるが、しかし劣つた光透過性を有する。この光透過性は、ポリジオルガノシロキサン中にフェニルを用いポリオレフインの屈折率に合せることによつて改良することができます。

きる。例えば、メチルフェニルシロキサン単位の量が低密度ポリエチレンでつくられたブレンドのポリジオルガノシロキサンガム中 50 モル%より大きいときは、光透過性はかなり改良される。

本発明のブレンドは、例えば有機過酸化物、紫外線、ガンマ放射線又は硫黄を用いる如き通常の方法によつて架橋することができる。この架橋されたブレンドは、高温で架橋ポリエチレンより抗張力を少ししか失わない傾向がある。

10 本発明のブレンドは、機械的混合中形成されるグラフト共重合体を含有する。ポリオレフインとポリジオルガノシロキサンの間のグラフト共重合体の形成は、ブレンドに安定性及び均一性を与えるようである。

15 好ましいブレンドは、2.5 乃至 9.3 重量%ポリエチレン及び 7 乃至 7.5 重量%ポリジオルガノシロキサンガムを含有するものである。少なくともいくらかのポリジオルガノシロキサンガム及びポリエチレンは、互いに結合しグラフト共重合体を形成する。²⁰これらのブレンドは、還流キシレン中に不溶である少なくとも 50 重量%の材料を含有する。これらのブレンドは高含量の不溶性材料を含むけれども、これらは容易に加工できそして押し出し、成型によつて製品を製造することができそしてフィルムを生成することができる。

以下の実施例は説明のために示すものであり、そして特許請求の範囲に記述された本発明を限定するものと解釈されるべきではない。

実施例 1

30 0.92 g/cm³の密度を有しそして赤外分析によつて測定された 6.5 重量%の共重合された酢酸ビニルを含有する低密度ポリエチレン 30 g と、ヒドロキシル末端基、約 0.065 のウイリアムス可塑性を有し、そして 9.6 モル%ジメチルシロキサン単位及び 4 モル%メチルビニルシロキサン単位を含有するトルエン可溶性ポリジオルガノシロキサンガム 30 g を混合することによつてブレンドを調製した。このブレンドは、プラベンダーブラスチ-コーダー (C.W. Brabender Instruments, Inc. の商標) 中 62 rpm で CAM 型ヘッドを用いて 180°C で 20 分間混合することによつて調製した。上記の如くしてもう一つのブレンドを調製したが、しかし混合後ブレンドを 110°C に冷却しそして 0.6 g の 2,5-

11

ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルバーオキシ)ヘキサンを加えそしてこの混合を2分間続けた。0.32 cm厚シートを177°Cで10分間プレスマールドしブレンドを架橋することによつて、試験シートを調製した。ポリジオルガノシロキサンガムなしで上記方法を更に二回繰り返したが、こうして加工された一つのポリエチレンは上記ブレンドの場合と同様に架橋された。上記材料の性質は、この試験片について測定されそして第1表に示す如くであつた。ヤングモジュラスはASTM-D-797の方法によつて測定したが、その値は Kg/cm²で与えられる。ウイリアムス可塑性は、4.29試料についてASTM-D-926-67の方法に従つて室温で3分間測定した。密度は、ASTM-D-792の方法に従つて測定した。破断時抗張力及び伸びは、ASTM-D-638の方法に従つて測定した。体積固有抵抗は、ASTM-D-257の方法に従つて測定した。誘電率及び消散係数は、ASTM-D-150の方法に従つて測定した。

実施例 2

混合温度を180°Cの代りに185°Cとし、ポリジオルガノシロキサンガムが9.8モル%ジメチルシロキサン単位及び2モル%メチルビニルシロキサン単位を含み、そしてポリジオルガノシロキサンガムの使用量を第Ⅱ表(性質はここに示す如くであつた。)に示すごとくとしたことを除いて、実施例1に記載した如くして二つのブレンドを調製した。性質は、非架橋ブレンドについて測定した。

実施例 3

混合条件を第Ⅲ表に示す如く変えたことを除いて、実施例1に記載した如くしてブレンドを調製した。得られるブレンドを、還流キシレン中6.4時間抽出することによつて、不溶性材料の重量%を測定した。可溶性溜分及び不溶性溜分中両方のポリジオルガノシロキサンの量を、硅素分析によつて測定した。ローラーヘッドを用いた実験16.8及び実験16.9を除いて、プラベンダー ブラスチコーダーについてCAMヘッドを用いた。本実施例は、混合機の機構が変えられること、混合速度が変えられること及び温度が限界内で変えることができるることを示す。第Ⅲ表に示す性質は、非架橋ブレンドについて測定した。

12

実施例 4

バンパリーミキサーを用い第Ⅳ表に示す条件で、実施例1に記載した如きブレンドを調製した。ミキサー中の温度は、蒸気加熱、冷却水及び混合速度の組合せによつてコントロールした。最初、材料を蒸気及び迅速混合速度で加熱した。次に冷却水及び低混合速度を用い温度を一定に保つた。実験16.8は、バンパリーミキサーからのブレンドをプラベンダー ブラスチ コーダー中で後混合したときの結果を示す。実験16.9, 10及び11は、ブレンドがプラベンダー ブラスチ コーダー中でつくられた場合の結果を示す。第Ⅳ表に示す結果は、非架橋圧縮成型試料について測定した。

実施例 5

混合温度を180°Cの代りに185°Cにし、そして低密度ポリエチレン対ポリジオルガノシロキサンガムの重量比を第Ⅴ表に示す如くしたことを除いて、実施例1に記載した如くして調製されたブレンドを、0.0127 cmの厚さを有するフイルムに圧縮成型した。次に酸素、窒素及び炭素ガスの気体についてのガス透過性をASTM-D-1434-66(再承認1972)の方法に従つて測定した。このガス透過性は、第Ⅴ表に示す如くであつた。成型された低密度ポリエチレン、実施例1の方法に従つてプラベンダー ブラスチ コーダー中混合された低密度ポリエチレン、及び標準市販シリコーンゴムについてのガス透過性を比較のために測定し、そして第Ⅴ表に示す。

実施例 6

CAMヘッドのついたプラベンダー ブラスチ コーダー中、62 rpmで、185°Cでそして20分の混合でブレンドを調製した。実施例1に記載した如き低密度ポリエチレン及びポリジオルガノシロキサンガムの量を変えた。第Ⅵ表は得られた物性を示す。第Ⅵ表は同様に一連の組成物について混合中観察された最大トルクを示す。m-gで示されるこのトルクは、混合条件での粘度を測る手段でありそしてダイヤルから読んだ。

最大粘度に達する時間の変化を更に示すために、50重量%の低密度ポリエチレンと50重量%のポリジオルガノシロキサンガムのブレンドについて、プラベンダー ブラスチ コーダー中の最大トルクが180°Cで約17分、200°Cで約11分そして220°Cで約7分以内に達することを観察し

13

た。各々の場合、混合機速度は 62 rpm でありそして CAM ヘッドを用いた。

実施例 7

メチルビニルシロキサン単位及びジメチルシロキサン単位のモル%を変えたことを除いて、実施例 6 に記載した如くしてブレンドを調製した。これらのブレンドは、50 重量%低密度ポリエチレン及び 50 重量%ポリジオルガノシロキサンガムを用いて調製した。得た物性は第Ⅶ表に示す如くであつた。

実施例 8

プラベンダーブラスチコーダー中 25 rpm で CAM ヘッド及び 220°C の混合温度を用いて、実施例 1 に規定した高密度ポリエチレンとポリジオルガノシロキサンガムのブレンドを調製した。高密度ポリエチレンは、0.96 の密度を有しそしてフイリップス マーレックス EHB 6002 高密度ポリエチレンの名で入手したものである。各ブレンドに於いて用いたポリエチレン及びゴムの量、混合時間、混合中種々の時間で観察されたト 20 ルク及び物性は、第Ⅷ表に示す如くであつた。

実施例 9

ICI アメリカから TPX-RT-20 メチルペンテン重合体の名で購入したポリメチルペンテンと第Ⅷ表に規定した如きポリジオルガノシロキサンゴムとのブレンドを、プラベンダーブラスチコーダー中 50 rpm で CAM ヘッド及び 240°C の混合温度を用いて調製した。用いたポリメチルペンテン及びポリジオルガノシロキサンガムの量は第Ⅷ表に規定した如くであつた。物性は第Ⅷ表に示す如くであつた。

実施例 10

市販のポリプロピレン 50 重量%と、約 0.065 のウイリアムス可塑性を有しそしてヒドロキシル末端プロックと共に 98 モル%ジメチルシロキサン単位及び 2 モル%メチルビニルシロキサン単位を有するポリジオルガノシロキサンガム 50 重量%とのブレンドを、プラベンダーブラスチコーダー中 30 rpm の CAM ヘッドを用い 240°C で 20 分間混合することによつて調製した。ポリプロピレンは、338.3 kg/cm² の破断時抗張力、

1.7% の伸び及び 4773 kg/cm² のヤングモジュ

14

ラスを有した。得たブレンドは、74.5 kg/cm² の降伏時抗張力と 78.3 kg/cm² の破断時抗張力、88% の伸び、そして 1048 kg/cm² のヤングモジュラスを有した。上記方法は、ポリジオルガノシロキサンガムが 4 モル% メチルビニルシロキサン単位又は 10 モル% メチルビニルシロキサン単位いずれかによつて置き換えられても、同等のブレンドを与えた。

実施例 11

10 CAM ヘッドを有するプラベンダーブラスチコーダー中で、E.I.デュポンからテフツエル 200 として購入したテトラフルオロエチレン繰り返し単位とエチレン繰り返し単位の共重合体 50 g、酸化マグネシウム 5 g、及び実施例 1 に規定された如きポリジオルガノシロキサンガム 5 g のブレンドを、40 rpm で、305°C で 30 分間混合することによつて調製した。容易に圧縮成型される均一で、強く、安定なブレンドが得られた。

実施例 12

実施例 1 に規定された高密度ポリエチレンとポリジオルガノシロキサンのブレンドを、40 rpm CAM ヘッドでのプラベンダーブラスチコーダー中 220°C で第 X 表に表示した如き各実験について各々 40, 45, 46 及び 48 分間で、窒素及び空気雰囲気両方用いて調製することによつて、高ポリジオルガノシロキサンガム濃度で存在する酸素を有する利点を示した。ポリエチレンとポリジオルガノシロキサンガムの量及び得た物性は、第 X 表に示す如くであつた。

実施例 13

第 XI 表に規定された如き組成を有する 50 重量% の低密度ポリエチレン及び 50 重量% のポリジオルガノシロキサンガムのブレンドを、実施例 1 に記載された如くして調製した。光透過性を測定したが結果は第 XI 表にみられる通りであつた。実験 No. 7 のブレンドは、72.8 kg/cm² の破断時抗張力、500% の伸び及び 226 kg/cm² のヤングモジュラスを有した。0.32 cm の厚さを有するブレンド、実験 No. 5, 6 及び 7 のスラブ(平板)は、スラブを通して普通の形が読める程度に充分清澄であつた。

15

16

第 I 表

性 質	非架橋 ブレンド	架橋ブレンド	非架橋低密度 ポリエチレン	架橋低密度 ポリエチレン
ヤングモジュラス、 kg/cm^2	317.0	285.2	864.7	984.2
抗張力、 kg/cm^2	92.4	101.9	157.5	203.9
伸び、%	55.0	36.0	76.2	91.0
抗張力、150°C、 kg/cm^2	15.7	5.8
体積固有抵抗、オーム・cm	4.21×10^{15}	1.73×10^{15}	1.67×10^{16}
誘電率、 10^2 サイクル/秒	2.57	2.62	2.31
誘電率、 10^5 サイクル/秒	2.56	2.83	2.28
消散係数、 10^2 サイクル/秒	0.0019	0.0017	0.00059
消散係数、 10^5 サイクル/秒	0.00139	0.00209	0.00184

第 II 表

ブレンド中のゴム、重量%	抗張力、 kg/cm^2	伸び、%	ヤングモジュラス (kg/cm^2)
10	173.6	65.0	661.6
25	138.9	46.0	510.9

第 III 表

実験番号	混合温度 °C	混合速度 r.p.m.	抗張力、 kg/cm^2	不溶性材料 重量%	不溶性留分中の ポリジオルガノシ ロキサン 重量%	可溶性留分中の ポリジオルガノシ ロキサン 重量%
1**	150	62	8.4	21	10	55
2**	170	62	8.1
3	185	15	97.1	59	71	12
4	185	62	86.8	77	68	13
5	185	192	103.8	70	61	7
6	200	62	90.0	58	61	6
7	222	62	100.6	82	43	14
8	185	62	77.1	55	68	15
9	220	62	46.3	73	51	34

** 比較のために示す。

17

18

第 IV 表

実験No.	混合温度、°C	混合時間、分	抗張力、 Kg/cm ²	伸び、 %	ヤングモジュラス Kg/cm ²
1	180	5	30.1	82	229.9
2	180	10	46.2	287	217.2
3	204	10	54.1	300	351.5
4	180	15	46.4	250	292.4
5	193	15	59.8	330	302.3
6	204	20	71.7	340	267.1
7	180	30	52.0	230	288.2
8	204	20	79.3	300	267.1
9	185	10	62.7	295	259.1
10	185	20	92.4	550	317.1
11	185	30	86.8	535	283.3

第 V 表

材 料	ガス透過性、(c.c.)(ミル) / (645.16 cm ³)(気圧)(24時間)		
	酸素	窒素	炭酸ガス
成型されたポリエチレン	419	138	210
プラベンダー中混合したポリエチレン	483	148	221
7.5重量%ポリエチレンと2.5重量%ポリ ジオルガノシロキサンゴムのブレンド	811	335	4.540
5.0重量%ポリエチレンと5.0重量%ポリ ジオルガノシロキサンゴムのブレンド	1880	506	7.600
2.5重量%ポリエチレンと7.5重量%ポリ ジオルガノシロキサンゴムのブレンド	9400	3070	29.000
シリコーンゴム	122.000	55.000	467.000

第 VI 表

ポリジオルガノシロ キサンゴム、重量%	低密度ポリエチ レン、重量%	最大トルク、 m-g	抗張力、 Kg/cm ²	伸び、%	ヤングモジュラス、 Kg/cm ²
0	100	1995	198.9	900	970.1
10	90	175.0	715	815.5
15	85	1060
25	75	460	120.2	560	614.4
40	60	107.1	665	445.6

19

20

ポリジオルガノシロ キサンゴム、重量%	低密度ポリエチ レン、重量%	最大トルク、 m-g	抗張力、 kg/cm	伸び、%	ヤングモジュラス、 kg/cm
4.5	5.5	91.7	522	354.5
5.0	5.0	350	92.4	550	317.1
5.5	4.5	86.1	560	298.2
6.0	4.0	86.4	650	245.3
7.5	2.5	300	36.0	175	77.3

第VII表

ポリジオルガノシロキサンゴムの組成		抗張力、 kg/cm	伸び、%	ヤングモジュラス、 kg/cm
モル% $(CH_3)_2SiO$	モル% $(CH_3)(CH_2=CH)SiO$			
99.86	0.14	1.83	7.5	36.70
9.8	2.0	13.01	25	120.49
97.5	2.5	59.19	360	249.14
9.6	4.0	92.44	550	317.05
8.5	1.5	66.08	310	228.48

* * * 比較のために示す

第VII表

高密度ポリエチ レン、重量%	ポリジオルガ ノシロキサン ゴム、重量%	混合時間、 分	トルク、 m-g	抗張力、 kg/cm	伸び、%	ヤングモジュラス、 kg/cm
100	0	1.5	256.5	55	4853
100	0	6.0	208.6	1125	4490
93	7	1.9	192.9	1168	4603
90	1.0	3.0	198.1	1300	4397
90	1.0	6.0	227.8	525	4045
85	1.5	3.0	161.7	1200	4359
85	1.5	6.0	195.6	275	3997
50	5.0	1.0	400	19.7	13	311
50	5.0	1.4	800	87.2	318	1806
50	5.0	2.5	1200	127.0	637	1696
50	5.0	2.9	1520	150.4	633	1768
50	5.0	3.5	1720	154.7	581	1686
50	5.0	4.5	1520	136.9	328	1662

21

22

5 0	5 0	6 7	1 3 2 0	1 2 0 3	2 8 6	1 4 8 2
5 0	5 0	1 2 0	8 4 0	1 1 5 4	2 6 2	1 7 6 0

第 IX 表

ポリメチルベンテン、重量%	ポリジオルガノシロキサンゴム、重量%	ポリジオルガノシロキサンゴム 中のシロキサン単位のモル%		降伏時 抗張力、 Kg/cm	破断時 抗張力、 Kg/cm	伸び %	ヤング モジュ ラス、 Kg/cm
		$(CH_3)_2SiO$	$(CH_3)(CH_2=CH)SiO$				
1 0 0	0	2 9 7.2	1 6 3.9	7 1	6 8 3 9
9 0	1 0	9 6	4	1 7 9.3	1 4 0.6	6 5	3 5 1 5
9 0	1 0	9 0	1 0	1 8 7.1	2 1	3 5 5 7
8 0	2 0	9 0	1 0	1 1 8.5	1 3	3 6 4 7
8 0	2 0	8 0	2 0	1 2 9.4	1 0 9.7	2 6	3 8 6 3
7 5	2 5	9 8	2	1 2 6.5	4 4	2 8 8 2

第 X 表

高密度ポリエチレン 重量%	ポリジオルガノシロキサン ゴム、重量%	窒素雰囲気			空気雰囲気		
		抗張力、 Kg/cm	伸び、 %	ヤングモジュ ラス、Kg/cm	抗張力、 Kg/cm	伸び、 %	ヤングモジュ ラス、Kg/cm
7 5	2 5	1 9 1.6	6 0 0	2 6 2 3	1 8 0.1	4 2 5	2 2 0 8
5 0	5 0	1 3 7.5	4 1 4	2 0 4 5	1 1 9.4	4 0 8	1 8 2 8
4 0	6 0	5 1.9	1 7	9 7 2	9 6.9	2 3 6	1 0 0 6
2 5	7 5	2 9.1	6 9	2 3 5.4	7 3.8	4 1 5	2 8 7.4

第 XI 表

ポリジオルガノシロキサン
ゴム組成、モル%

実験番	$(CH_3)_2SiO$	$(CH_3)(CH_2=CH)SiO$	$(CH_3)(C_6H_5)SiO$	光透過性、%
1	9 6	4	0	0.3
2	5 8	8	3 4	0.5
3	4 7.6	6.4	4 6	2.9
4	3 8	1 2	5 0	8.5
5	3 6.1	7.9	5 6	3 6.0
6	3 2	9	5 9	3 0.5
7	3 3	5	6 2	3 6.2
8	米	—	—	4.4

※※ 低密度ポリエチレン

23

⑤6引用文献

特 公 昭39-3577